

PCT/JP2004/011325  
13. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JPO4/11325

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月 1日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-284708  
[ST. 10/C]: [JP2003-284708]

REC'D 07 OCT 2004

WIPO PCT

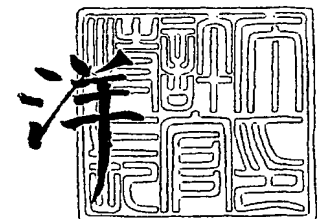
出 願 人  
Applicant(s): 学校法人関西学院

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 30801008  
【提出日】 平成15年 8月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C30B 29/36  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県三田市学園 3 - 1 - A 2 1 0  
    【氏名】 金子 忠昭  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県三田市上井沢 5 4 5 - 1 シャルム上井沢 3 0 1  
    【氏名】 浅岡 康  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県三田市武庫ヶ丘 6 - 7 - 5  
    【氏名】 佐野 直克  
【特許出願人】  
    【識別番号】 503092180  
    【氏名又は名称】 学校法人関西学院  
【代理人】  
    【識別番号】 100089196  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 梶 良之  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100104226  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 須原 誠  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014731  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0305239

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

Ta 若しくは Ta 合金を真空熱処理炉内に設置し、前記 Ta 若しくは Ta 合金表面に形成されている自然酸化膜である  $Ta_2O_5$  が昇華する条件下で熱処理を行い、前記  $Ta_2O_5$  を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して、前記 Ta 若しくは Ta 合金表面に TaC を形成することを特徴とする TaC の製造方法。

**【請求項 2】**

前記自然酸化膜が除去される際の放射率の変化を放射温度計で測定できる熱処理法であることを特徴とする請求項 1 に記載の TaC の製造方法。

**【請求項 3】**

任意の形状に加工された Ta 若しくは Ta 合金を前記熱処理条件を調整することによって、形成され得る TaC の厚みを制御することができる請求項 1 に記載の TaC の製造方法。

**【請求項 4】**

前記熱処理条件が、 $1750^{\circ}\text{C}$  以上、圧力  $1\text{ Pa}$  以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の TaC の製造方法。

**【請求項 5】**

Ta 若しくは Ta 合金を熱処理炉内に設置し、前記 Ta 若しくは Ta 合金表面に形成されている自然酸化膜である  $Ta_2O_5$  が昇華する条件下で熱処理を行い、前記  $Ta_2O_5$  を除去した後、前記熱処理炉内に炭素源を導入して、前記 Ta 若しくは Ta 合金表面に形成された TaC。

**【請求項 6】**

前記 Ta 若しくは Ta 合金表面に形成されている TaC の内側に  $Ta_2C$  が形成された 2 層構造である請求項 5 に記載の TaC。

**【請求項 7】**

半導体基板上に所定の形状に Ta 若しくは Ta 合金をパターンニングし、前記パターンニングした Ta 若しくは Ta 合金の表面に形成されている自然酸化膜である  $Ta_2O_5$  が昇華する条件下で熱処理を行い、前記  $Ta_2O_5$  を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して前記 Ta 若しくは Ta 合金を TaC に転化して形成された TaC 配線。

**【請求項 8】**

所定の形状に Ta 若しくは Ta 合金を加工し、前記加工した Ta 若しくは Ta 合金の表面に形成されている自然酸化膜である  $Ta_2O_5$  が昇華する条件下で熱処理を行い、前記  $Ta_2O_5$  を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して前記 Ta 若しくは Ta 合金を TaC に転化して所定形状に形成された TaC 電極。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】TaCの製造方法及びTaC、並びにそのTaCからなるTaC配線及びTaC電極

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、Taの表面をTaCに転化することによるTaCの製造方法及びその製造方法によるTaC並びにそのTaCからなるTaC配線及びTaC電極に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

TaCは、遷移金属炭化物中で一番融点が高く、化学的安定性が高く、従来から高温雰囲気下における各種用途への応用が模索され、種々の方法による作製方法が報告されている。

## 【0003】

例えば、特許文献1には、微粉末のTaC粉末と、HfC、ZrC、HfN等の他の化合物の微粉末を混合し、約1Paの真空中で2000℃で焼結し、TaCとこれら他の化合物の固溶体を形成し、TaCの粒成長を抑制することによって緻密なTaC焼結体を作製する方法が記載されている。

## 【0004】

また、特許文献2には、酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )とカーボンを混合し、水素炉で所定の温度で一次炭化を行い、得られた炭化物の遊離カーボンの量を測定し、次いでこの測定結果に基づいてカーボン量を調整して一次炭化物に添加し、次いで真空炭化炉で所定の温度で二次炭化を行いTaCを製造する方法が記載されている。

## 【0005】

また、特許文献3には、真空中で金属Taを蒸発させ、同時に $C_2H_2$ ガスを導入して、両者を反応性イオンプレーティング法により蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} Pa \cdot min/\mu m$ 以上で反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ から成る耐熱性に優れ、悪い真空状態でも安定に放射電流が得られ、且つ長寿命のTaC膜を被覆する方法が記載されている。

## 【0006】

また、特許文献4には、レンズやプリズム等の高精度のガラス光学素子をプレス成形する際に用いられる金型表面に被覆される離型膜として、次の(a)酸化クロムを50～99モル%と酸化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料、(b)窒化クロムを50～99モル%と窒化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料、(c)炭化クロムを50～99モル%と炭化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料から選ばれる一種から構成したものが記載されている。

## 【0007】

また、特許文献5には、1000℃を超える高温の還元性ガス雰囲気中においても、優れた還元性ガス反応抑制効果を発揮し、製品寿命を大きく延ばすことができる還元性雰囲気炉用炭素複合材料として、金属タンタル及び反応ガスを使用してアークイオンプレーティング(AIP)式反応性蒸着法により黒鉛基材の表面に形成される炭化タンタルの皮膜について記載されている。

## 【0008】

また、特許文献6には、Taを有する化合物と、炭化水素系の溶媒とを含む導電性Ta系膜形成材料を使用してCVD法によって導電性のTa系膜を形成する方法について記載されている。

## 【0009】

また、特許文献7には、黒鉛製ルツボの内壁にTa板を配置する。そして、Ta板と接触するように炭素粉末を充填してTa板を覆う。その後、黒鉛製ルツボを加熱してTa板を炭化させ、黒鉛製ルツボの内壁をTaCでコーティングする方法が記載されている。

## 【0010】

また、特許文献8には、TaまたはTa合金の表面に、まず炭素原子を塗布、浸透させ、炭素原子が基材内部に拡散するまで真空中で高温に加熱して、炭化処理を行い、TaC及びTa<sub>2</sub>Cを形成する方法が記載されている。

【特許文献1】特開平6-87656号公報

【特許文献2】特開2000-44222号公報

【特許文献3】特開平8-64110号公報

【特許文献4】特開平7-330351号公報

【特許文献5】特開平10-245285号公報

【特許文献6】特開2000-265274号公報

【特許文献7】特開平11-116399号公報

【特許文献8】米国特許第5383981号明細書

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

しかしながら、特許文献1に記載のものは、微粉末のTaC粉末と、HfC、ZrC、HfN等の他の化合物の微粉末を混合し、約1Paの真空中で2000℃で焼結してTaCを作製するため、任意の形状のTaCの形成が困難であるという問題がある。

## 【0012】

また、特許文献2に記載のものは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びCとを混合し、成形後、2度の炭化処理を経てTaCを形成するものであるため、前述の特許文献1のものと同様、所定の形状のTaCを形成することが困難であるという問題を有している。

## 【0013】

また、特許文献3に記載のものは、タングステンフィラメントの外周面にTaCの被膜を形成するものであり、必然的にタングステン等の基材との界面が形成されるものであるため、TaCのクラック、剥離等の発生を避けることが困難である。

## 【0014】

また、特許文献4に記載のものは、特許文献3に記載のものと同様、基材表面に被膜として形成されるものであり、特許文献3と同様に、表面に形成される酸化クロムを50～99モル%と酸化タンタルを1～50モル%とからなるセラミック材料等のクラック、剥離等を避けることが困難である。

## 【0015】

また、特許文献5に記載のものは、基材である黒鉛材の表面にアークイオンプレーティング式反応性蒸着法によってTaCを形成したものであるため、特許文献3及び4に記載のものと同様に、基材とTaCとの界面が明確に形成され、TaCのクラック、剥離等を避けることが困難である。

## 【0016】

また、特許文献6に記載のものも、CVD法によって導電性Ta系膜を形成しているため、前述の特許文献3～5に記載のものと同様に、基材と導電性Ta系膜との界面が形成されるため、熱履歴等によって導電性Ta系膜のクラック、剥離等を避けることが困難である。

## 【0017】

また、特許文献7に記載のものは、Taと炭素粉末とを直接接触させて、熱処理することによってTaの表面にTaCを形成したものであり、明細書中には特に記載はないが、TaとTaCとの境界が明確に現れているものと考えられる。このため、熱履歴によってTaC層部分が剥離することが考えられる。

## 【0018】

また、特許文献8に記載のものは、その明細書のFIG 5A～FIG 5Fに示されているように、基材、Ta<sub>2</sub>C、TaCの各層の境界が明確に分かれている。このため、その明細書中に記載はないが、繰返し受ける熱応力によって、各層間での層間剥離が発生しや

すいものと考えられる。

【0019】

本発明は上記問題に鑑みてなされ、簡易な方法で、所定の形状のTaCを形成することが可能であり、また、表面にTaCを被覆する場合であっても、均一な厚みのTaCを形成することができるとともに、熱履歴によっても剥離することのないTaCの製造方法及びその製造方法により得られるTaC並びにそのTaCで構成されるTaC配線及びTaC電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明に係るTaCの製造方法は、前記課題を解決するためになされたものであり、Ta若しくはTa合金を真空熱処理炉内に設置し、前記Ta若しくはTa合金表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行い、前記Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して、前記Ta若しくはTa合金表面にTaCを形成することを特徴とする。

表面に形成されている自然酸化膜を真空環境下で除去した後に、炭素源を導入するので、表面に形成されるTaCの純度を高くできるとともに、表面に形成されるTa<sub>2</sub>C、TaCを表面全体に略均一に形成することが可能となる。また、Ta、Ta<sub>2</sub>C、TaCのそれぞれは格子定数が異なるため、各層の界面では、各層の格子がひずみながら積層されると考えられ、そのため、各層間は、非常に強固に形成されるため、層間剥離も防止できるとともに、表面の硬度等の機械的特性も向上する。このため、TaCの有する特性である高融点、高硬度、高い電気伝導性、熱伝導性を確実に発揮することができ、機械加工工具、電子材料等、各種用途への応用が可能となる。

【0021】

また、本発明に係るTaCの製造方法は、前述の発明に加えて、前記自然酸化膜が除去される際の放射率の変化を放射温度計で測定できる熱処理法であることを特徴とする。

放射温度計で温度を測定することにより、表面の自然酸化膜が除去された際の放射率の変化を検知することが可能となる。このため、この自然酸化膜が除去された時点を基準とすることによって、熱処理時間等を調整することによって、形成され得るTaCの厚み等を制御することが可能となる。

【0022】

また、本発明に係るTaCの製造方法は、任意の形状に加工されたTa若しくはTa合金を前記熱処理条件を調整することによって、形成され得るTaCの厚みを制御することができるものであることが好ましい。

熱処理条件を調整することによって、TaCの厚みを制御することができるため、例えば、予め所定の形状にTa若しくはTa合金を加工後、熱処理し、その熱処理時間、温度、圧力等を調整することによって、材料全体をTaCとすることが可能となる。

【0023】

また、本発明に係るTaCの製造方法は、前記熱処理条件が、1750℃以上、圧力1Pa以下であるものが好ましい。

この条件において、熱処理することによってTa若しくはTa合金の表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が確実に昇華する。

【0024】

また、本発明に係るTaCは、Ta若しくはTa合金を熱処理炉内に設置し、前記Ta若しくはTa合金表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行い、前記Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を除去した後、前記熱処理炉内に炭素源を導入して、前記Ta若しくはTa合金表面に形成されたものである。また、前記Ta若しくはTa合金表面に形成されているTaCの内側にTa<sub>2</sub>Cが形成された2層構造であることが好ましい。

表面に形成されている自然酸化膜を除去した後に、炭素源が導入されるので、表面に形成されるTaCの純度を高くできるとともに、表面に形成されるTa<sub>2</sub>C、TaCを表面全体に略均一に形成することが可能となる。また、Ta、Ta<sub>2</sub>C、TaCのそれぞれは

格子定数が異なるため、Ta、Ta<sub>2</sub>CとTaCの3層構造の場合、各層の界面では、各層の格子がひずみながら積層されると考えられ、そのため、各層間は、非常に強固に形成される。このため、層間剥離も防止できるとともに、表面の硬度等の機械的特性も向上する。

#### 【0025】

また、本発明に係るTaC配線は、半導体基板上に所定の形状にTa若しくはTa合金をパターンニングし、前記パターンニングしたTa若しくはTa合金の表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行い、前記Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して前記Ta若しくはTa合金をTaCに転化して形成されたものである。

#### 【0026】

また、本発明にかかるTaC電極は、所定の形状にTa若しくはTa合金を加工し、前記加工したTa若しくはTa合金の表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行い、前記Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して前記Ta若しくはTa合金をTaCに転化して所定形状に形成されたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

本発明に係るTaCの製造方法は、以上のように、簡易な方法で、所定形状のTaCを形成することができるとともに、TaCのクラック、剥離等の発生がないため、TaCの持つ優れた機械特性、電気特性等を確実に発揮することが可能となり、各種用途への応用が容易に行える。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0028】

本発明は、Ta若しくはTa合金を熱処理炉内に設置し、Ta若しくはTa合金表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行う。この表面の自然酸化膜が昇華する熱処理条件は、処理圧力が低ければ、比較的低温で行うことができるが、確実に表面の自然酸化膜を昇華するためには、1750℃以上、圧力1Pa以下、好ましくは1800℃以上、圧力1Pa以下の条件下で熱処理することが好ましい。このような条件で熱処理を行うことによって、表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が確実に昇華して、除去される。このことは、図1に示す放射温度計の出力曲線において、加熱開始後しばらくしてから出力が、一時的に急降下し、その後上昇する曲線から検知することができる。これは、表面に形成されていた自然酸化膜が完全に除去され、基材であるTa若しくはTa合金が露出し、表面の放射率が変わったためであると考えられる。

#### 【0029】

また、この熱処理条件において、ヒータに黒鉛製の抵抗加熱ヒータを使用した場合、ヒータからの蒸気が炭素源となり得る。しかしながら、本発明に係るTaCの製造条件下においては、黒鉛ヒータの消耗も激しくなる為、このように、放射温度計の出力が変化した直後から、別途、炭素源となる炭素材料をTaとともに加熱処理室内に設置することが好ましい。また、炭素を含むガスを導入することもできる。

#### 【0030】

このように、本発明に係るTaCの製造方法は、Ta若しくはTa合金を1750℃以上、圧力1Pa以下、好ましくは1800℃以上、圧力1Pa以下で熱処理することによって、表面に形成されているTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を昇華させて除去した後、炭素源を導入することによってTa若しくはTa合金の表面にTaCを形成するものである。このため、処理時間等を調整することによって、形成され得るTaCの厚みを制御することができる。すなわち、基材となるTa若しくはTa合金の厚みによっては、基材であるTa若しくはTa合金を完全にTaCに転化することも可能である。すなわち、比較的加工のしやすいTa若しくはTa合金の段階で所定の形状に加工した後、本発明に係るTaCの製造方法の条件

下で処理すると、所定形状のTaCを形成することができる。このため、フィラメント等の電極としても使用することが可能となる。

#### 【0031】

また、炭化ケイ素（以下、SiCという。）等の半導体基板上に、Ta若しくはTa合金を蒸着等の任意の方法で所定の形状となるようにパターニングを行い、1750℃以上、1Pa以下の条件で熱処理を行い、そのパターニングを行ったTa若しくはTa合金表面をTaCに転化することによって、TaC配線された高出力半導体デバイスとすることも可能となる。

#### 【実施例1】

#### 【0032】

試料となるTaを所定の形状に加工し、黒鉛製の容器内に設置し、黒鉛製の抵抗型加熱ヒータを有した熱処理炉によって、1800℃、1Paの条件で60分間熱処理を行った。

#### 【0033】

図2に、上記の熱処理条件による熱処理後の試料の断面写真の図を示す。図2に示すように、Taの表面から炭素が内部に拡散し、表層部に略均一なTaC層が形成され、そのTaC層の内面には、Ta<sub>2</sub>C層が形成された3層構造となっており、このTa<sub>2</sub>C層とTaとの境界が明確に形成されていないのが観察できる。このことから、従来の方法で形成されるTaCと異なり、熱履歴を受けた場合であっても、表面に形成されたTaC層にクラックや剥離等が生じることが防止できるものと考えられる。このことは、図3に示すTaCが形成された表面を電子顕微鏡で観察した写真を示す図からもいえる。すなわち、図3に示すように、表面形態が格子縞状に形成されるのは、Ta、Ta<sub>2</sub>C、TaCの格子定数が異なることから各層間において、ひずみが生じ、ひずみを有した状態で各層間が積層しているからと考えられる。したがって、各層間がひずみを有しつつ積層されているため、各層間の接着力が高く、剥離が生じにくいとともに、各層にひずみに伴う残留応力によって、クラック等の発生が抑制されるものと考えられる。また、図3に示すように、表面に形成される格子縞が非常に細かいことから、摩擦抵抗も小さくなるものと考えられ、TaCの高い硬度も考慮すると、前述した高出力の半導体デバイス以外にも、ベアリング等の摺動材としても使用することも可能である。また、高い硬度を利用した機械加工用バイトとしても使用可能である。なお、本発明に係るTaCの製造方法及びTaCは、前述した実施形態例に限定されるものではないことはいうまでもない。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0034】

本発明に係るTaCの製造方法によると、簡易な方法で、確実にTaCを製造することが可能であり、その優れた化学的特性を利用した熱処理用治具はもちろんであるが、機械加工用バイト、照明等のフィラメントとして用いられる電極等、各種産業用途への利用可能性を有している。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0035】

【図1】本発明に係るTaCの製造方法の製造時における放射温度計の出力曲線を示す図である。

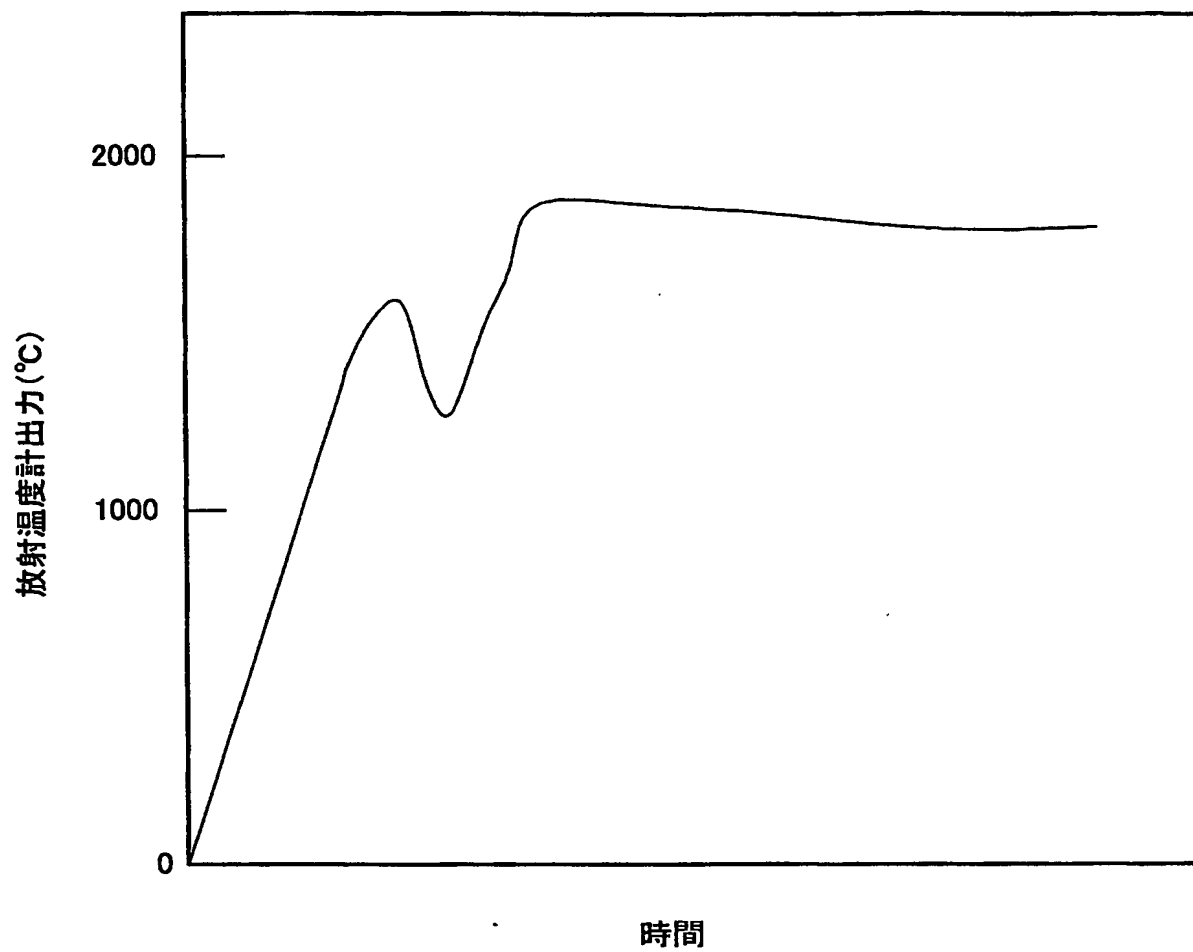
【図2】本発明に係るTaCの製造方法によって製造されたTaCの断面の電子顕微鏡写真を示す図である。

【図3】本発明に係るTaCの製造方法によって製造されたTaCの表面の電子顕微鏡写真を示す図である。

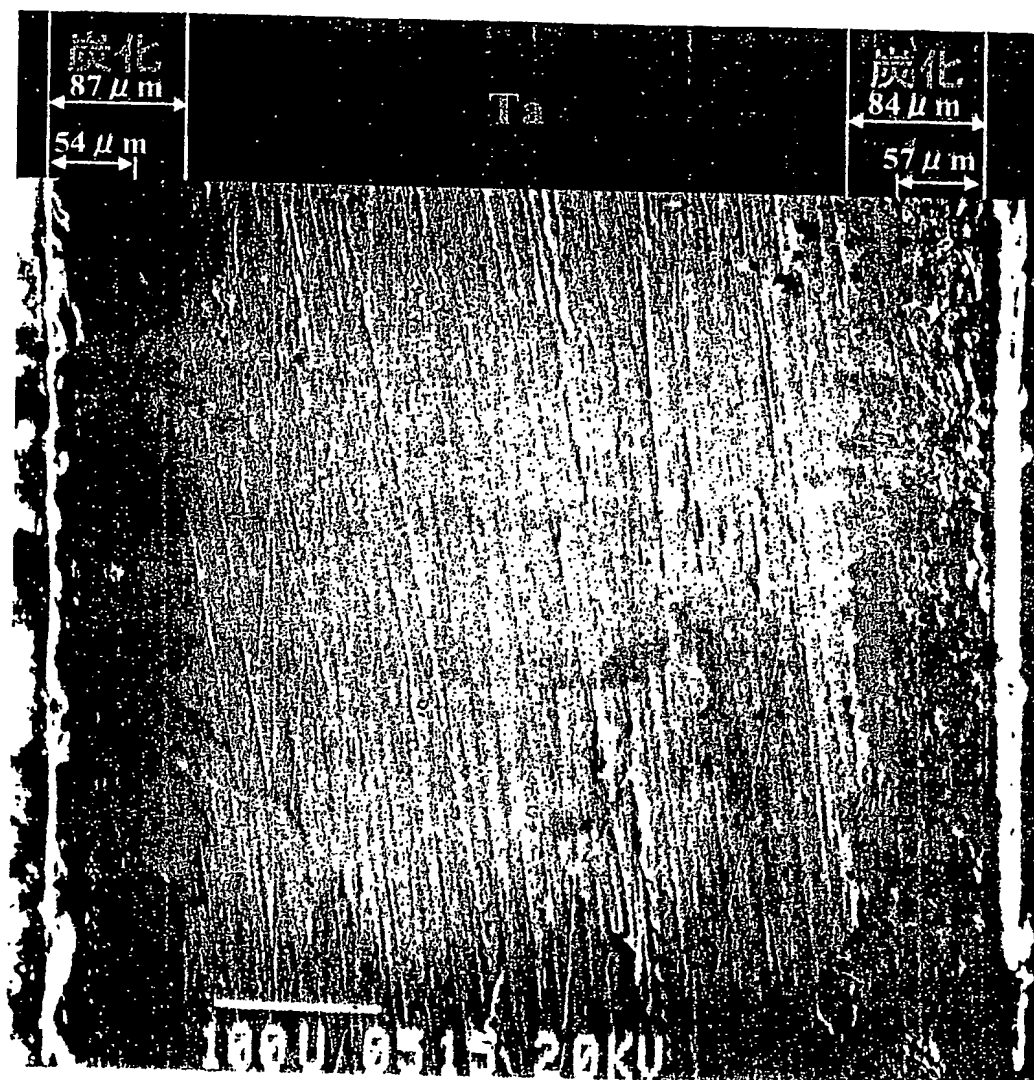


【書類名】 図面

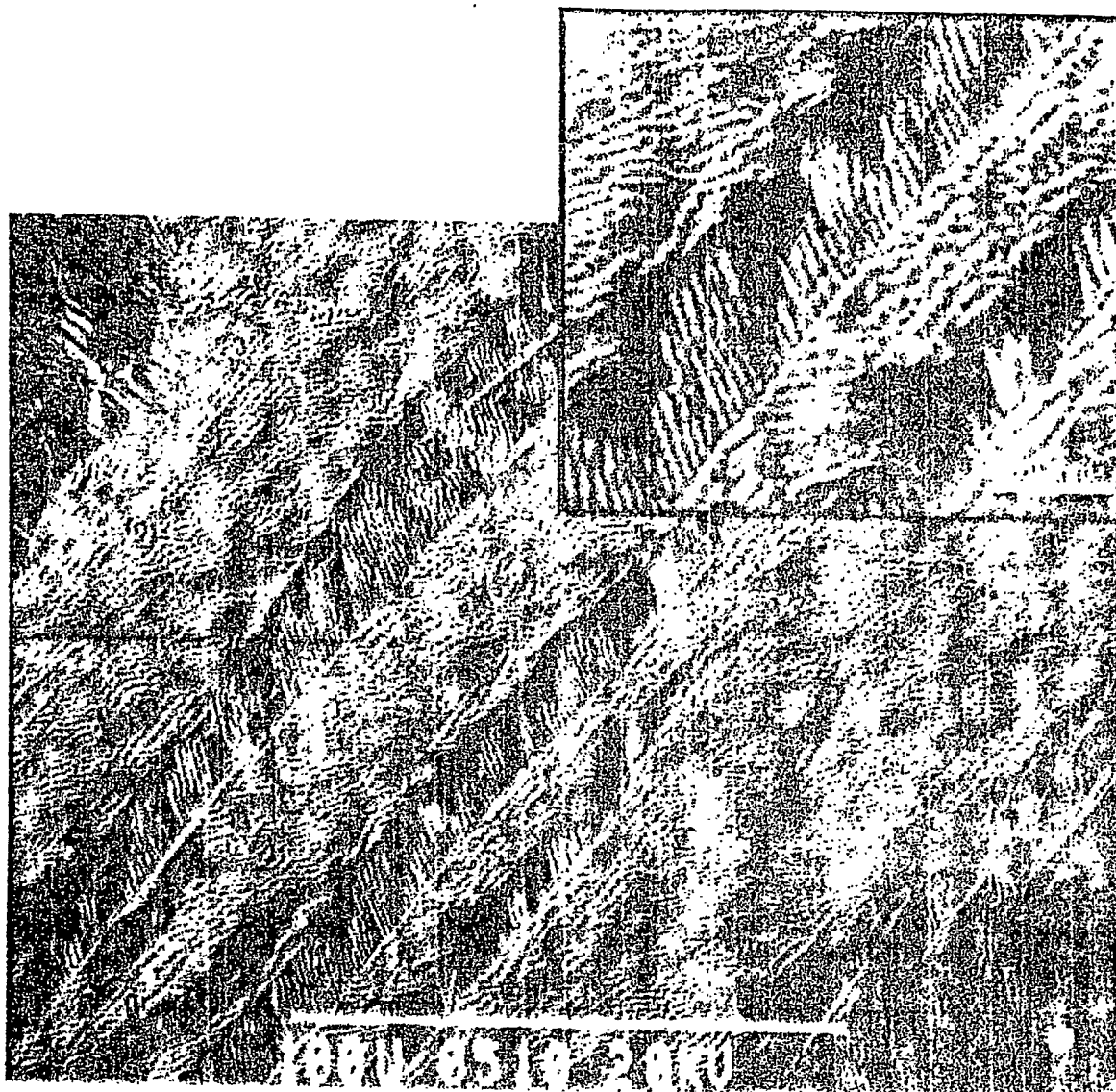
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 簡易な方法で、所定の形状のTaCを形成することが可能であり、また、表面にTaCを被覆する場合であっても、均一な厚みのTaCを形成することができるとともに、熱履歴によっても剥離することのないTaCの製造方法及びその製造方法により得られるTaC並びにそのTaCで構成されるTaC配線及びTaC電極を提供する。

【解決手段】 Ta若しくはTa合金を真空熱処理炉内に設置し、前記Ta若しくはTa合金表面に形成されている自然酸化膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が昇華する条件下で熱処理を行い、前記Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を除去した後、前記真空熱処理炉内に炭素源を導入して、前記Ta若しくはTa合金表面にTaCを形成することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 4 7 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 0 9 2 1 8 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 3 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県西宮市上ヶ原一番町 1 番 1 5 5 号

氏 名

学校法人関西学院